

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 220 333  
A1**

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 85113664.8

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: C03C 10/14

(22) Anmeldetag: 26.10.85

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
06.05.87 Patentblatt 87/19

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT CH DE FR GB IT LI SE

(71) Anmelder: **Schott Glaswerke**  
**Hattenbergstrasse 10**  
**D-6500 Mainz(DE) CHDEFRITLISEAT**  
Anmelder: **CARL-ZEISS-STIFTUNG**  
**Schott Glaswerke Hattenbergstrasse 10**  
**D-6500 Mainz 1(DE) GB**

(72) Erfinder: **Pannhorst, Wolfgang, Dipl.-Phys.**  
**Jakob-Dieterich-Strasse 13**  
**D-6500 Mainz(DE)**  
Erfinder: **Rodek, Erich, Dipl.-Chem.**  
**Katzenberg 67**  
**D-6500 Mainz(DE)**  
Erfinder: **Scheidler, Herwig, Dipl.-Ing.**  
**Zeisigweg 5**  
**D-6500 Mainz(DE)**

(74) Vertreter: **Rasper, Joachim, Dr.**  
**Bierstadter Höhe 22**  
**D-6200 Wiesbaden(DE)**

(54) **Durchsichtige farbige Glaskeramik mit guter Temperaturbelastbarkeit und variabel einstellbarer Transmission im IR-Bereich.**

(57) Eine durchsichtige farbige, h-Quarz-Mischkristalle enthaltende Glaskeramik, deren Transmission im IR-Bereich zwischen 800 nm und 2,6 µm variabel eingestellt werden kann, besitzt die Zusammensetzung (in Gew.-%) 62 -68 SiO<sub>2</sub>, 19,5 -22,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,0 -4,0 Li<sub>2</sub>O, 1,5 -3,5 BaO, 0,5 -2,5 ZnO und 1,5 -5,0 TiO<sub>2</sub> neben anderen möglichen, in geringer Menge enthaltenen Oxiden, wobei die Färbung durch MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, NiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erzielt wird. Diese Glaskeramik wird durch eine Wärmebehandlung zwischen 680°C und 920°C aus dem Ausgangsglas umgewandelt.

**EP 0 220 333 A1**

## Durchsichtige farbige Glaskeramik mit guter Temperaturbelastbarkeit und variabel einstellbarer Transmission im IR-Bereich

Die Erfindung bezieht sich auf eine Glaskeramik, die in der Aufsicht schwarz und in der Durchsicht violett oder braun bis dunkelrot erscheint, im IR-Bereich von 0,8-2,6  $\mu\text{m}$  eine variabel einstellbare Transmission besitzt und zur Herstellung von beheizbaren Platten geeignet ist.

Im sichtbaren Wellenlängenbereich transparente Glaskeramiken, die als heizbare Platten Anwendung finden, sind bekannt und kommerziell erhältlich. Alle diese Platten basieren auf h-Quarz-Mischkristall-haltigen Glaskeramiken, die mittels färbender Oxide wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{CuO}$  eingefärbt sind; dabei ist  $\text{TiO}_2$  wegen seiner keimbildenden Wirkung stets enthalten. Der Einfluß dieser färbenden Oxide auf die Farbgebung, d.h. auf die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich, ist eingehend untersucht worden. So wird in der DE-AS 15 96 858 der Einfluß der einzelnen Oxide  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie von  $\text{CoO}$  im Kombination mit  $\text{MnO}_2$  und  $\text{CuO}$  auf die Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich beschrieben.

In der US-PS 3 788 865 wird die Wirkung von Kombinationen von jeweils zwei der Oxide  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{CuO}$  auf die Transmission im Wellenlängenbereich von 400-700 nm untersucht; darüber hinaus wird die gleichzeitige Wirkung der drei Oxide  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie diejenige von  $\text{V}_2\text{O}_5$  auf die Transmission beschrieben; für die  $\text{V}_2\text{O}_5$ -haltige Glaskeramik wird ohne Angabe von Messergebnissen auf deren gute Transparenz im IR-Bereich hingewiesen.

In der DE-PS 24 29 563 wird die gemeinsame Wirkung der vier Oxide  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$  auf die Transmission beschrieben; dabei wird im Wellenlängenbereich von 700 -800 nm eine Transmission von über 70 % beobachtet, die maßgebend für den Farbton in Durchsicht ist, während die IR-Transmission zum Teil auf unter 10 % absinkt.

Schließlich wird in der US-PS 4 211 820 eine braune Glaskeramik beschrieben, bei der die Einfärbung neben  $\text{TiO}_2$  durch  $\text{V}_2\text{O}_5$  erzielt wird; daneben ist als färbendes Oxid nur noch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in geringen Mengen enthalten. Die Charakterisierung der Transmission ist unzureichend, und es kann nur vermutet werden, daß die Braunfärbung durch Messungen der Transmission an 5 mm dicken Proben bei  $\lambda = 800$  nm charakterisiert werden soll. Angaben über die Transmission im IR-Bereich liegen nicht vor.

Wie aus dem genannten Stand der Technik hervorgeht, ist der Einfluß von färbenden Oxiden auf die Transmission im sichtbaren Bereich der h-Quarz-Mischkristall-haltigen Glaskeramiken eingehend untersucht worden, auch wenn die Dokumentation der Ergebnisse teilweise sehr knapp ist. Danach ist es also möglich, heizbare Platten mit folgenden Eigenschaften herzustellen: ca. 4 mm dicke Platten erscheinen in Aufsicht undurchsichtig (schwarz), während sie in Durchsicht violett, braun bis dunkelrot erscheinen; bei der Verwendung als Kochfläche oder bei ähnlichen Anwendungen führt dies dazu, daß während des Betriebes die Heizelemente gut zu erkennen sind, während sie im unbenutzten Zustand durch die Kochfläche abgedeckt werden.

Im Gegensatz zur Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich ist der Einfluß der färbenden Oxide auf die Transmission im IR-Bereich nur sehr mangelhaft untersucht. Von den kommerziell erhältlichen Glaskeramik-Kochflächen der Firma Corning, Corning Code 9632, ist bekannt, daß die mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  eingefärbten Glaskeramiken im IR-Bereich von 1-2,6  $\mu\text{m}$  eine sehr hohe Transmission besitzen, nämlich von ca. 80 % für 4 mm dicke Proben; umgekehrt haben die von der Firma Schott vertriebenen Glaskeramik-Kochflächen mit der Bezeichnung CERAN, die mit einer Kombination der Oxide  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eingefärbt sind, eine sehr geringe IR-Transmission, die für 4 mm dicke Proben bei  $\lambda = 1,6$   $\mu\text{m}$  unter 10 % liegt.

Betrachtet man insbesondere beheizbare Platten in ihrer Anwendung als Kochfläche, so erkennt man, daß nicht allein die IR-Transmission die bestimmende Größe für eine gute Leistungsfähigkeit des Kochsystems, d.h. für kurze Ankochzeiten und geringen Energieverbrauch ist. Bereits in der DE-PS 24 37 026 ist gezeigt worden, daß Heizkörper (mit Temperaturbegrenzer), Kochfläche und Kochgeschirr gemeinsam als Einheit betrachtet werden müssen.

Bei gegebenem Heizkörper und gegebener Kochfläche ist bestimmend für den Wärmefluß von der Heizquelle zum Kochgut die Qualität des Topfbodens, d.h. dessen Absorptions-/Reflexionseigenschaften, dessen Planität und dessen Bewegung senkrecht zur Heizquelle während des Kochvorgangs. Je weniger der Topf die angebotene Heizenergie aufnimmt (und umgekehrt), umso mehr wird die Energie zum Heizkörper zurückgesandt, bis der auf eine bestimmte Soll-Temperatur einjustierte Temperaturbegrenzer abschaltet.

Je nach Transmissionseigenschaft der Kochfläche wird ein unterschiedlich hoher Anteil an Heizenergie vom Heizleiter durch die Kochfläche zum Topfboden durch Strahlung übertragen. Zusätzlich erfolgt die Beheizung des Topfbodens durch Wärmeleitung und Sekundärstrahlung der sich erhitzenden Kochfläche. Außerdem findet bei reflektierenden Topfböden ein umgekehrter Energietransport in Abhängigkeit von der Transmission der Kochfläche statt.

Sowohl in der DE-PS 24 37 026 als auch in der Schott-Information 2/84 wurde nachgewiesen, daß eine Optimierung des Kochsystems, insbesondere wegen der unterschiedlichen Topfqualitäten, sehr schwierig ist und nicht allein durch Änderung der IR-Durchlässigkeit der Kochfläche möglich ist. So kann z.B. eine zu hohe IR-Durchlässigkeit, je nach Strahlungsintensität des Heizkörpers, durchaus schädlich sein, wenn hierdurch die Topfbodenbewegung negativ beeinflusst wird oder zu viel der vom Topf nicht aufgenommenen Heizenergie durch die Kochfläche zurückreflektiert wird und hierdurch noch während der Ankochdauer der Temperaturbegrenzer zu häufig schaltet.

Um die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems Heizkörper -Kochfläche -Topf weitgehend vom Teilsystem Topf zu entkoppeln, war daher in der DE-PS 24 37 026 vorgeschlagen worden, die Glaskeramikplatte auf der Oberseite mit einer strahlungsabsorbierenden Emailschiicht zu versehen. Neben dieser Maßnahme besteht natürlich die Möglichkeit, die optimale Absorption der Wärmestrahlung durch Farboxide gezielt einzustellen. Dies hat den Vorteil, daß Emails dann allein zu dekorativen Zwecken verwendet werden können und ihre Wahl sehr viel freier erfolgen kann.

Die Entwicklung von Heizkörpern für Glaskeramik ist heute keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. In der Zukunft ist durchaus mit Heizsystemen zu rechnen, die gegenüber den derzeitigen Heizkörpern für Kochflächen eine unterschiedliche Strahlungscharakteristik aufweisen und/oder die aus mehreren Heizbereichen mit unterschiedlicher Strahlertemperatur bzw. -charakteristik aufgebaut sind.

Diese, heute noch nicht umfassend vorhandenen Beheizungssysteme sollten bei der Entwicklung einer optimierten Kochfläche mit berücksichtigt werden. Darüber hinaus ist es vorteilhaft, die zuvor beschriebene Einstellbarkeit der Strahlungsdurchlässigkeit im sichtbaren und IR-Bereich für -aus z.B. Fertigungsgründen erforderliche -unterschiedliche Dicken der beheizbaren Platten vornehmen zu können.

Aufgrund der vorhergehenden Diskussion ergeben sich folgende Zielvorstellungen für die Optimierung von h-Quarz-Mischkristall-haltigen Glaskeramiken in der Anwendung als beheizbare Platten:

1. Im sichtbaren Bereich soll die Absorption gerade so eingestellt werden, daß bei eingeschalteten Heizelementen, auch bei niedriger Leistung, einerseits die Heizelemente sichtbar sind, andererseits die Augen nicht geblendet und vor allem vor schädlichen Strahlungen geschützt werden, und daß bei abgeschalteten Heizelementen diese durch die in Aufsicht schwarz wirkende Platte verdeckt werden.

2. Im IR-Bereich soll die Transmission durch unterschiedliche Gehalte an Farboxiden variabel so einstellbar sein, daß mit den jeweils unterschiedlichen Heizkörpern eine Optimierung des Gesamtsystems Heizkörper -Kochfläche -Topf möglich wird.

Um die Variabilität der Transmission im IR-Bereich zu erreichen, müssen die bisher verwendeten Kombinationen der färbenden Oxide erweitert werden, da ansonsten die starke Absorption im sichtbaren Bereich bis ca. 600 nm und die variable Absorption im IR-Bereich nicht gleichzeitig erreicht werden können. Von den beiden färbenden Oxiden, die in h-Quarz-Mischkristall-haltigen Glaskeramiken bis ca. 600 nm stark absorbieren und ab ca. 1000 nm sehr gut transparent sind, kann das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nur in sehr geringen Mengen verwendet werden, da es die obere Entglasungstemperatur stark ansteigen läßt und die zugehörigen Gläser nicht verarbeitet werden können.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe bleiben nur Kombinationen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit anderen färbenden Oxiden übrig; dabei könnten Zusammensetzungen, die nur  $\text{V}_2\text{O}_5$  enthalten, für Anwendungen mit hoher IR-Transmission verwendet werden, während Zusammensetzungen mit geringerer IR-Transmission durch Zusatz weiterer Farboxide wie  $\text{Ni}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eingestellt werden könnten.

Es ergeben sich jedoch zwei Schwierigkeiten. Das Vanadium bildet mehrere Oxide verschiedener Wertigkeiten, wobei Übergänge von einem Oxidationszustand in einen anderen bereits durch leichte Verschiebung des Reduktions-Oxidations-Gleichgewichts erfolgen. Bei der Kombination von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit anderen polyvalenten Kationen ist daher bereits bei kleinen Änderungen im Reduktions-Oxidations-Gleichgewicht mit einem Wertigkeitswechsel des Vanadiums und damit mit einer Farbänderung zu rechnen. Untersuchungen mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ -haltigen Glaskeramiken zeigen außerdem, daß  $\text{V}_2\text{O}_5$  einen negativen Einfluß auf die Stabilität der h-Quarz-Mischkristalle ausübt. So wird zum Beispiel in der US-PS 4 211 820 darauf hingewiesen, daß  $\text{V}_2\text{O}_5$  die Umwandlung der h-Quarz-Mischkristall-Phase in die Keatit-Mischkristall-Phase (auch h-Spodumen-Mischkristall genannt) zu beschleunigen scheint, ohne daß dies als negativ empfunden wurde. In der Arbeit von Pannhorst und Wichelhaus (Glastechn. Ber. 56K (1983) Bd. 1, S. 572-577) wird ebenfalls gezeigt, daß  $\text{V}_2\text{O}_5$  ebenso wie die Kombination der Farboxide von  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Umwandlung im Vergleich zur nicht eingefärbten Glaskeramik beschleunigt.

Mit der Umwandlung von h-Quarz-Mischkristall in Keatit-Mischkristall ist ein Anstieg in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie eine Änderung der Farbe verbunden. Da Änderungen im thermischen Ausdehnungskoeffizienten und in der Farbe während des Gebrauchs nur in sehr engen Grenzen zugelassen werden dürfen, bedeutet das frühere Einsetzen der Umwandlung der h-Quarz-Mischkristall-haltigen Glaskeramik in Keatit-Mischkristall-haltige Glaskeramik für die  $V_2O_5$ -haltigen Zusammensetzungen, daß bei diesen die Anwendung als Kochfläche beeinträchtigt werden kann. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher

3. eine h-Quarz-Mischkristall-haltige Glaskeramik, die eine ausreichende Stabilität gegenüber Temperatur/Zeit-Belastungen besitzt, wie sie bei der Anwendung als Kochfläche auch unter Extrembedingungen auftreten.

Die Stabilität gegenüber der oben erwähnten Umwandlung läßt sich auf verschiedene Art und Weise spezifizieren; in der DE-PS 24 29 563 wurde ein bestimmtes Keramisierungsprogramm mehrfach durchlaufen, und es wurde die Variation des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 20°C und 700°C,  $\alpha_{20/700}$ , in Abhängigkeit von der Zahl der Umwandlungszyklen bestimmt. Ein anderes Kriterium ist in der Schott Information 2/84 angegeben; danach sollte die Glaskeramik einer Temperatur-Zeit-Behandlung bei 825°C über 35 h ohne nennenswerte Eigenschaftsveränderungen widerstehen.

Es konnte nun überraschenderweise ein Zusammensetzungsgebiet gefunden werden, in dem eine variable Einfärbung durch Kombination der Oxide  $V_2O_5$ , NiO, CoO,  $MnO_2$  und  $Fe_2O_3$  möglich ist. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegen in dem Bereich:  $SiO_2$  62-68

20	$Al_2O_3$	19,5 -22,5
	$Li_2O$	3,0 -4,0
	$Na_2O$	0 -1,0
	$K_2O$	0 -1,0
	BaO	1,5 -3,5
25	CaO	0 -1,0
	MgO	0 -0,5
	ZnO	0,5 -2,5
	$TiO_2$	1,5 -5,0
	$ZrO_2$	0 -3,0
30	$MnO_2$	0 -0,40
	$Fe_2O_3$	0 -0,20
	CoO	0 -0,30
	NiO	0 -0,30
	$V_2O_5$	0 -0,80
35	$Cr_2O_3$	0 -0,20
	F	0 -0,20
	$Sb_2O_3$	0 -2,0
	$As_2O_3$	0 -2,0
40	$\Sigma Na_2O + K_2O$	0,5 -1,5
	$\Sigma BaO + CaO$	1,5 -4,0
	$\Sigma TiO_2 + ZrO_2$	3,5 -5,5
	$\Sigma Sb_2O_3 + As_2O_3$	0,5 2,5

45 Die Angaben des Zusammensetzungsbereiches beziehen sich auf die analytische Zusammensetzung der Glaskeramik-Ausgangsgläser. Die Angaben sollen jedoch nichts darüber aussagen, in welcher Wertigkeitsstufe diese Oxide in den Glaskeramikausgangsgläsern bzw. in den Glaskeramiken vorliegen.

Für einige Ausführungsbeispiele sind in Tabelle 1 und 2 Zusammensetzungen der Glaskeramikausgangsgläser und einige Eigenschaften der zugehörigen Glaskeramiken zusammengestellt. Die Ausgangsgläser wurden unter Verwendung von in der Glasindustrie üblichen Rohstoffen durch Einschmelzen bei 1620°C in 1/2-l-Quarzgut-Tiegeln, Läuterung bei 1620°C über 2 h, Homogenisierung bei ca. 1550°C über 3 h in Pt-Tiegeln erschmolzen; anschließend wurden Gußstücke von ca. 120 x 80 x 20 mm gegossen und, beginnend ab ca. 660°C, in einem Kühllofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Untersuchung der glaskeramischen Eigenschaften wurden Proben mit 4°C/min auf 720°C aufgeheizt, bei 720°C eine Stunde gehalten, anschließend mit 2°C/min auf 880°C aufgeheizt, bei 880°C 90 Min gehalten und schließlich durch Ausschalten des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Beispiele zeigen, daß alle Zusammensetzungen so gewählt wurden, daß sie bezüglich der Temperaturwechselbeständigkeit als beheizbare Platten bzw. Kochflächen verwendet werden können. Die Zusammensetzungen der Beispiele 1 und 2 fallen aus dem Zusammensetzungsbereich der vorliegenden Erfindung heraus, während die Beispiele 3 bis 8 die Erfindung erläutern.

Das Beispiel 1 fällt in das Zusammensetzungsgebiet der DE-PS 24 29 563 und entspricht einer Glaskeramik, die kommerziell zur Verwendung als Kochfläche vertrieben wird. Bei Verwendung üblicher Strahlungsheizkörper hat sich diese Glaskeramik bewährt, jedoch sollte im Rahmen der Entwicklung von leistungsstärkeren Heizelementen die Langzeitstabilität dieser Glaskeramik verbessert werden; dies geht aus den Veränderungen im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten,  $\alpha_{20/700}$ , und in der Transmission der vier Umwandlungszyklen mit dem weiter oben beschriebenen Keramisierungsprogramm bzw. durch nachträgliche Temperung bei 825°C über 35 h hervor.

Beispiel 2 entspricht ebenfalls einer kommerziell vertriebenen Glaskeramik; eigene Versuche haben gezeigt, daß diese Glaskeramik erhebliche Probleme bezüglich der Farbkonstanz und der Konstanz der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Langzeitbelastungen aufweist. Dies wird durch die Ergebnisse in Tabelle 2 bestätigt; sowohl nach vier Umwandlungszyklen als auch nach der Temperung bei 825°C über 35 h haben sich der  $\alpha_{20/700}$ -Wert und die Transmission erheblich verändert.

Demgegenüber zeigen die Beispiele 3 bis 8 nach vier Umwandlungszyklen bzw. nach der Zusatztemperung eine gute Konstanz im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und gleichzeitig eine geringere Veränderung in der Transmission. Darüber hinaus zeigen diese Beispiele, daß die Transmission bei  $\lambda = 1600$  nm variabel einstellbar ist; so nimmt die IR-Transmission in der Reihenfolge der Beispiele ständig zu, von 7 % für Beispiel 3 auf 80 % für Beispiel 8.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Temperatur/Zeit- Belastung	Eigenschaft	1	2	3	4	5	6	7	8
1 Umwandlungs- zyklus	$\alpha_{20/700} \cdot 10^{-7}/K$	0,5	4,7	-1,3	-1,2	-1,0	-2,7	-2,0	-2,3
	$\tau_{700} (\%)$ 4 mm Dicke	44	21	53	40	21	35	33	27
	$\tau_{1600} (\%)$ 4 mm Dicke	8	80	7	21	37	40	50	80
	Kristall-Gehalt*	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK
4 Umwandlungs- zyklen	$\alpha_{20/700} \cdot 10^{-7}/K$	8,0	8,8	-0,4	-1,0	0,1	-2,0	-1,5	-0,5
	$\tau_{700} (\%)$ 4 mm Dicke	20	9	45	27	10	24	22	14
	$\tau_{1600} (\%)$ 4 mm Dicke	8	70	7	21	37	40	50	77
	Kristall-Gehalt*	hQMK KMK	KMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK
1 Umwandlungs- zyklus + 35 h 825 °C	$\alpha_{20/700} \cdot 10^{-7}/K$	2,4	11,3	-1,1	-0,8	0,0	-2,1	-1,3	-0,7
	$\tau_{700} (\%)$ 4 mm Dicke	25	9	45	26	10	22	21	12
	$\tau_{1600} (\%)$ 4 mm Dicke	8	75	7	21	37	40	50	75
	Kristall-Gehalt*	hQMK KMK	KMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK

\* hQMK = h-Quarz-Mischkristall  
KMK = Keatit-Mischkristall

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
SiO <sub>2</sub>	64,00	67,80	64,50	65,20	65,40	64,90	65,30	65,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,30	20,10	21,40	21,20	21,10	21,80	21,20	21,40
Li <sub>2</sub> O	3,50	3,35	3,60	3,70	3,50	3,50	3,70	3,60
Na <sub>2</sub> O	0,60	0,30	0,60	0,60	0,80	0,75	0,60	0,70
K <sub>2</sub> O	0,50	0,20	0,15	0,20	0,25	0,05	0,20	0,25
BaO	2,50	-	2,30	2,30	2,35	2,40	2,30	2,35
MgO	-	1,58	-	-	-	-	-	-
ZnO	1,50	1,30	1,20	1,50	1,30	1,20	1,45	1,30
TiO <sub>2</sub>	2,30	4,90	2,30	2,30	2,25	2,40	2,30	2,20
ZrO <sub>2</sub>	1,60	-	1,60	1,45	1,58	1,60	1,45	1,60
MnO <sub>2</sub>	0,65	-	0,17	0,15	0,08	0,08	0,03	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	0,03	0,18	0,09	0,04	0,06	0,05	0,03
CoO	0,37	-	0,23	0,12	0,07	0,07	0,05	-
NiO	0,06	-	0,29	0,15	0,10	0,09	0,04	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,10	-	0,15	0,45	0,25	0,30	0,40
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	-	1,50	1,00	1,00	1,10	1,00	1,20
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,36	-	-	-	-	-	-

**Ansprüche**

- 5 1. Durchsichtige farbige, Hoch-Quarz-Mischkristalle enthaltende Glaskeramik, insbesondere zur Herstellung von beheizbaren Platte, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Temperaturbelastungen bedingte Änderung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Transmission gering ist, daß die Transmission im IR-Bereich zwischen 800 nm und 2,6  $\mu\text{m}$  variabel eingestellt werden kann, daß sie folgende Zusammensetzung (in Gew.-%) besitzt:

10	SiO <sub>2</sub>	62 -68
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,5 -22,5
	Li <sub>2</sub> O	3,0 -4,0
	Na <sub>2</sub> O	0 -1,0
	K <sub>2</sub> O	0 -1,0
15	BaO	1,5 -3,5
	CaO	0 -1,0
	MgO	0 -0,5
	ZnO	0,5 -2,5
	TiO <sub>2</sub>	1,5 -5,0
20	ZrO <sub>2</sub>	0 -3,0
	MnO <sub>2</sub>	0 -0,40
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 -0,20
	CoO	0 -0,30
	NiO	0 -0,30
25	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 -0,80
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 -0,20
	F	0 -0,20
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 -2,0
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 -2,0
30	$\Sigma\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,5 -1,5
	$\Sigma\text{BaO} + \text{CaO}$	1,5 -4,0
	$\Sigma\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	3,5 -5,5
	$\Sigma\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$	0,5 2,5

- 35 und daß sie durch eine Wärmebehandlung zwischen 680°C und 920°C aus diesem Glaskeramikausgangsglas umgewandelt worden ist.

2. Glaskeramik nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

	SiO <sub>2</sub>	64 -66
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21 -22
40	Li <sub>2</sub> O	3,4 - 3,8
	Na <sub>2</sub> O	0,6 -0,8
	K <sub>2</sub> O	0 -0,3
	BaO	2,0 -2,8
	CaO	0,0 -0,2
45	MgO	0,0 -0,2
	ZnO	1,0 -1,6
	TiO <sub>2</sub>	2,0 -2,8
	ZrO <sub>2</sub>	1,0 -1,8
	MnO <sub>2</sub>	0 -0,15
50	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 -0,15
	CoO	0 -0,30
	NiO	0 -0,30
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 -0,60
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8 -1,6
55	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8 -1,6
	$\Sigma\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,7 -1,1
	$\Sigma\text{BaO} + \text{CaO}$	2,0 -3,0
	$\Sigma\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	3,5 -5,5





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 3664

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y, D	DE-B-2 429 563 (JENAER GLASWERK SCHOTT) * Anspruch 1 *	1, 2	C 03 C 10/14
Y	FR-A-2 002 785 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) * Anspruch 1 *	1, 2	
A	US-A-4 285 728 (C.L. BABCOCK)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 03 C 10/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-06-1986	
		Prüfer BOUTRUCHE J.P.E.	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	